

RESIN CONTAINING DIELECTRIC FILLER FOR FORMING BUILT-IN CAPACITOR LAYER OF PRINTED CIRCUIT BOARD, DOUBLE-SIDE COPPER CLAD LAMINATED BOARD HAVING DIELECTRIC LAYER FORMED BY USING THE RESIN, AND METHOD FOR PRODUCING THE LAMINATED BOARD

Publication number: JP2003292733 (A)

Publication date: 2003-10-15

Inventor(s): MATSUSHIMA TOSHIFUMI; MIWA HIDEAKI; ICHIYANAGI AKIRA; YAMAZAKI KAZUHIRO; SATO TETSURO; KUWAKO FUJIO

Applicant(s): MITSUI MINING & SMELTING CO

Classification:

- International: B32B15/08; B32B27/18; B32B27/34; B32B27/38; C08K7/16; C08L63/00; C08L77/10; H01L23/12; H05K1/16; C08K7/00; C08L77/00; H05K3/38; B32B15/08; B32B27/18; B32B27/34; B32B27/38; C08K7/00; C08L63/00; C08L77/00; H01L23/12; H05K1/16; H05K3/38; (IPC1-7): C08L63/00; B32B15/08; B32B27/18; B32B27/34; B32B27/38; C08K7/16; C08L77/10; H01L23/12; H05K1/16

- European: C08L63/00; H05K1/16C

Application number: JP20020099601 20020402

Priority number(s): JP20020099601 20020402

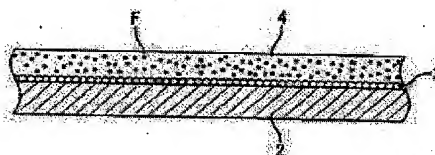
Also published as:

JP4148501 (B2)
US2004147658 (A1)
US6905757 (B2)
TW274770 (B)
WO03082977 (A1)

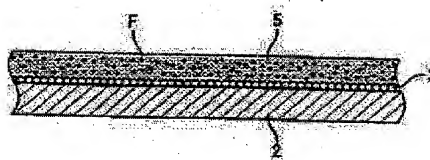
more >>

Abstract of JP 2003292733 (A)

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a double-side copper clad laminated board for forming a built-in capacitor layer, having a dielectric layer having a film thickness arbitrarily controllable without using a skeleton material and having high strength.



(a) Formation of a dielectric filler containing resin film



(b) Drying of the dielectric filler containing resin film

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-292733

(P2003-292733A)

(43) 公開日 平成15年10月15日 (2003. 10. 15)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード* (参考)

C 0 8 L 63/00

C 0 8 L 63/00

C 4 E 3 5 1

B 3 2 B 15/08

B 3 2 B 15/08

J 4 F 1 0 0

27/18

27/18

Z 4 J 0 0 2

27/34

27/34

27/38

27/38

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2002-99601 (P2002-99601)

(22) 出願日 平成14年4月2日 (2002. 4. 2)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(72) 発明者 松島 敏文

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(72) 発明者 三輪 英章

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業

株式会社総合研究所内

(74) 代理人 100111774

弁理士 田中 大輔

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂及びその誘電体フィラー含有樹脂を用いて誘電体層を形成した両面銅張積層板並びにその両面銅張積層板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】内蔵キャパシタ層形成に用いる両面銅張積層板の誘電体層が、骨格材なしで任意の膜厚形成が可能で、且つ、高い強度を備えるものの提供を目的とする。

【解決手段】20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤を含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるバインダー樹脂と、平均粒径 D_{1A} が0.1～1.0 μm であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が0.2～2.0 μm であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末である誘電体フィラーとを混合して得られるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂等を用いることによる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂と誘電体フィラーとからなる誘電体フィラー含有樹脂において、

バインダー樹脂は、20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤を含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなり、

誘電体フィラーは、平均粒径 D_{1A} が0.1～1.0 μm であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が0.2～2.0 μm であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末であることを特徴とするプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂。

【請求項2】 バインダー樹脂に用いる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、芳香族ポリアミドとゴム性樹脂とを反応させることで得られるものである請求項1に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂。

【請求項3】 誘電体フィラーの含有率が75wt%～85wt%、残部バインダー樹脂である請求項1又は請求項2に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂。

【請求項4】 誘電体フィラーが、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムである請求項1～請求項3のいずれかに記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂。

【請求項5】 誘電体フィラーが、立方晶のみ又は立方晶と正方晶との混合状態の結晶構造を持つチタン酸バリウムである請求項1～請求項4のいずれかに記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂。

【請求項6】 第1銅箔層と第2銅箔層との間に誘電体層を備えた両面銅張積層板であって、当該誘電体層は、請求項1～請求項5のいずれかに記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂を用いて形成したことを特徴としたプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板。

【請求項7】 プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂を用いてプリント配線板製造に用いる銅張積層板を製造する方法において、以下の①～③の手順で誘電体フィラー含有樹脂溶液として調整し、当該誘電体フィラー含有樹脂溶液を第1銅箔の粗化面に所定の厚さ塗布し、乾燥させることで半硬化状態の誘電体層を形成し、

更に当該誘電体層に第2銅箔の粗化面側を張り合わせることで、第1銅箔と第2銅箔との間に誘電体層が挟持さ

れた両面銅張積層板の状態とすることを特徴とする請求項6に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造方法。

① 20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合してバインダー樹脂組成の樹脂混合物とする。

② 前記樹脂混合物を、有機溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分25wt%～40wt%のバインダー樹脂溶液とする。

③ 前記バインダー樹脂溶液に平均粒径 D_{1A} が0.1～1.0 μm であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が0.2～2.0 μm であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を添加混合することで誘電体フィラー含有樹脂溶液とする。

【請求項8】 誘電体層は、第1銅箔の粗化面に5 μm 以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を形成し、当該誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を乾燥させ一旦半硬化状態とし、

その半硬化状態の樹脂膜上に再度5 μm 以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を形成し、乾燥させる操作を繰り返すことにより、目的の所定厚さの半硬化状態の誘電体層を形成するものである請求項6に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂及びその誘電体フィラー含有樹脂を用いて誘電体層を形成した両面銅張積層板並びにその両面銅張積層板の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、プリント配線板、特に多層プリント配線板の内層部分に、銅張積層板を用いて回路形状を形成するのと同様の方法でキャパシタ構造を形成し、これを内蔵キャパシタとして使用することが一般化してきている。多層プリント配線板の内層部分にキャパシタ構造を形成することで、外層面に配していたキャパシタを省略することが可能となり、外層回路の微細化、高密度化が可能となり、表面実装部品数を減少させ、ファインピッチ回路を備えたプリント配線板の製造を容易なものとしてきた。

【0003】 銅張積層板を用いたキャパシタ構造は、所謂両面の各々の銅箔層とその両銅箔層の間に位置する誘電体層とからなる両面銅張積層板を用いて、その両面の銅箔層を所望の形状のキャパシタ電極にエッチング加工

して、両面のキャパシタ電極に誘電体層を挟み込んだ状態のキャパシタ構造を目的位置に形成することにより行われる。

【0004】そして、キャパシタは可能な限り大きな電気容量を持つことが基本的な品質として求められる。キャパシタの容量(C)は、 $C = \epsilon \epsilon_0 \cdot (A/d)$ の式(ϵ_0 は真空の誘電率)から計算される。従って、キャパシタ容量を増大させるためには、①キャパシタ電極の表面積(A)を大きくする。②誘電体層の厚さ(d)を薄くする。③誘電体層の比誘電率(ϵ)を大きくする。これらのいずれかの手法を採用すればよいことになる。

【0005】ところが、①の表面積(A)に関しては、最近の電子、電気機器の軽薄短小化の流れから、プリント配線板にも同様の要求が行われることになり、一定のプリント配線板面積の中で、キャパシタ電極の面積を広く採ることは殆ど不可能である。②の誘電体層の厚さ(d)を薄くすることに関して、誘電体層がプリプレグに代表されるようにガラスクロス等の骨格材を含むものであれば、薄層化に骨格材があるが故の限界が生じる。一方で、従来の誘電体層構成材料を用いて単に骨格材を省略すると、キャパシタ電極をエッチングで作成する際のエッチング液のシャワー圧で銅箔層がエッチング除去された部位の誘電体層が破壊するという不具合が生じていた。これらのことから、③の誘電体層の比誘電率(ϵ)を大きくすることを考えるのが一般化してきた。

【0006】即ち、誘電体層の構成には、ガラスクロス等の骨格材を必須のものとして、骨格材の不織化等により薄層化を図り、誘電体層全体の厚さを薄くして、且つ、誘電体層の構成材料に誘電体フィラーを分散含有させた樹脂を用いる等してキャパシタ電気容量の増大が図られてきた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、更なる内蔵キャパシタの電気容量の大容量化が求められるようになってきている。電気容量の大容量化を達成するために、誘電体の構成材料に用いる誘電体フィラーに関する研究も多く行われているが、誘電体層に含まれている骨格材を省略して、誘電体層の厚さを任意に調整できる内蔵キャパシタの構成材料が求められてきた。

【0008】また、誘電体層が吸湿した場合の問題として、マイグレーション現象の発生がある。骨格材を含む誘電体層におけるマイグレーション現象は、プリント配線板の銅メッキ層の銅成分や、誘電体フィラーの構成金属成分が骨格材と樹脂との界面に沿って電気泳動的に拡散移動して隣接した回路間にショート不良を起こさせるというものである。係る現象が、骨格材が存在することで起こりやすくなると考えられるのである。まして、誘電体層として用いる層には、かなりの高充填率を持って誘電体フィラーを分散させた樹脂が用いられるためである。

【0009】以上のことから、内蔵キャパシタ層を形成するのに用いる銅張積層板の誘電体層には、骨格材を含まず、任意の膜厚の形成が可能で、且つ、エッチング時のエッチング液のシャワー圧により破壊されない強度を備えたプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂及びそこに分散させる誘電体フィラー粉が望まれてきたのである。

【0010】

【課題を解決するための手段】そこで、本件発明者等は、鋭意研究の結果、以下に示すようなプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂と誘電体フィラー粉とを用いることで、骨格材を省略しても、十分な強度と誘電率とを備えた誘電体層の形成が可能となることに想到したのである。

【0011】請求項には、バインダー樹脂と誘電体フィラーとからなる誘電体フィラー含有樹脂において、バインダー樹脂は、20～80重量部のエポキシ樹脂(硬化剤を含む)、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなり、誘電体フィラーは、平均粒径 D_{1A} が0.1～1.0 μm であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が0.2～2.0 μm であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロプスカイト構造を持つ誘電体粉末であることを特徴とするプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂としている。

【0012】最初にバインダー樹脂について説明する。本件発明で用いるバインダー樹脂は、エポキシ樹脂、硬化剤、溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤からなるものである。

【0013】本件発明で用いる「エポキシ樹脂」とは、分子内に2個以上のエポキシ基を有するものであって、電気・電子材料用途に用いることのできるものであれば、特に問題なく使用できる。中でも、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールS型エポキシ樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、ブロム化エポキシ樹脂、グリシジルアミン型エポキシ樹脂の群から選ばれる一種又は2種以上を混合して用いることが好ましい。

【0014】このエポキシ樹脂は、誘電体フィラーを誘電層の形状に成形するためのバインダー樹脂の主体をなすものであり、20重量部～80重量部の配合割合で用いられる。但し、ここには以下に述べる硬化剤を含むものとして考えている。従って、硬化剤を含む状態での当該エポキシ樹脂が20重量部未満の場合には、熱硬化性を十分に発揮せず誘電体フィラーのバインダーとしての

機能及び銅箔との密着性を十分に果たし得ず、80重量部を越えるとバインダー樹脂溶液としたときの粘度が高くなりすぎて粉体である誘電体フィラーの均一な分散が困難となるとともに、後に述べる芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの添加量とのバランスがとれず、硬化後の十分な靱性が得られなくなる。

【0015】そして、エポキシ樹脂の「硬化剤」とは、ジシアンジアミド、イミダゾール類、芳香族アミン等のアミン類、ビスフェノールA、ブロム化ビスフェノールA等のフェノール類、フェノールノボラック樹脂及びクレゾールノボラック樹脂等のノボラック類、無水フタル酸等の酸無水物等である。エポキシ樹脂に対する硬化剤の添加量は、それぞれの当量から自ずと導き出されるものであるため、本来厳密にその配合割合を明記する必要はないものとする。従って、本件発明では、硬化剤の添加量を特に限定していない。

【0016】次に、「芳香族ポリアミド樹脂ポリマー」とは、芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とを反応させて得られるものである。ここで、芳香族ポリアミド樹脂とは、芳香族ジアミンとジカルボン酸との縮重合により合成されるものである。このときの芳香族ジアミンには、4, 4'-ジアミノジフェニルメタン、3, 3'-ジアミノジフェニルスルホン、m-キシレンジアミン、3, 3'-オキシジアニリン等を用いる。そして、ジカルボン酸には、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、フマル酸等を用いるのである。

【0017】そして、この芳香族ポリアミド樹脂と反応させるゴム性樹脂とは、天然ゴム及び合成ゴムを含む概念として記載しており、後者の合成ゴムにはスチレン-ブタジエンゴム、ブタジエンゴム、ブチルゴム、エチレン-プロピレンゴム等がある。更に、形成する誘電体層の耐熱性を確保する際には、ニトリルゴム、クロロブレンゴム、シリコンゴム、ウレタンゴム等の耐熱性を備えた合成ゴムを選択使用することも有用である。これらのゴム性樹脂に関しては、芳香族ポリアミド樹脂と反応して共重合体を製造するようになるため、両末端に種々の官能基を備えるものであることが望ましい。

【0018】芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを構成することとなる芳香族ポリアミド樹脂とゴム性樹脂とは、芳香族ポリアミド樹脂が25wt%~75wt%、残部ゴム性樹脂という配合で用いることが好ましい。芳香族ポリアミド樹脂が25wt%未満の場合には、ゴム成分の存在比率が大きくなりすぎて耐熱性に劣るものとなり、一方、75wt%を越えると芳香族ポリアミド樹脂の存在比率が大きくなりすぎて、硬化後の誘電体層の硬度が高くなりすぎ、脆くなるのである。この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、最終的に形成した両面銅張積層板の誘電体層が、その両面銅張積層板の銅箔をエッチング加工する際に、エッチング液のシャワー圧を受けても損傷を受けない強度確保を目的に用いたものである。

【0019】この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーには、まず溶剤に可溶であるという性質が求められる。以下で説明するバインダー樹脂溶液を調整し、ここに誘電体フィラーを分散させ誘電体含有樹脂溶液とするのであるが、このとき誘電体フィラーの含有量がバインダー樹脂の含有量に比べ多いため、誘電体フィラーの粉体間には僅かのバインダー樹脂溶液しか存在しないことになる。そこで、芳香族ポリアミド樹脂ポリマー成分が溶剤に可溶なものであれば、バインダー樹脂溶液中で効率よく均一に分散し、偏在を防止できるためである。

【0020】そして、この芳香族ポリアミド樹脂ポリマーは、20重量部~80重量部の配合割合で用いる。芳香族ポリアミド樹脂ポリマーが20重量部未満の場合には、銅張積層板の製造を行う一般的プレス条件で硬化させ形成した誘電体層がエッチング液のシャワー圧に耐えられないものとなる。一方、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加しても特に支障はないが、80重量部迄は、最終的に得られる誘電体層の強度の上昇に寄与するが、80重量部を越えて芳香族ポリアミド樹脂ポリマーを添加してもそれ以上に誘電体層の強度は向上しないのである。従って、経済性を考慮すれば、80重量部が上限値であると言えるのである。

【0021】「必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤」とは、3級アミン、イミダゾール等である。本件発明では、この硬化促進剤の配合割合は、特に限定を設けていない。なぜなら、硬化促進剤は、銅張積層板製造の工程での生産条件性等を考慮して、製造者が任意に選択的に添加量を定めて良いものであるからである。

【0022】誘電体フィラーは、誘電層の中に分散して存在させるものであり、最終的にキャパシタ形状に加工したときのキャパシタの電気容量を増大させるために用いるのである。この誘電体フィラーには、BaTiO₃、SrTiO₃、Pb(Zr-Ti)O₃（通称PZT）、PbLaTiO₃・PbLaZrO（通称PLZT）、SrBi₂Ta₂O₉（通称SBT）等のペロスカイト構造を持つ複合酸化物の誘電体粉を用いる。

【0023】そして、この誘電体フィラーの粉体特性は、まず粒径が0.1~1.0μmの範囲のものである必要がある。ここで言う粒径は、粉粒同士がある一定の2次凝集状態を形成しているため、レーザー回折散乱式粒度分布測定法やBET法等の測定値から平均粒径を推測するような間接測定では精度が劣るものとなるため用いることができず、誘電体フィラーを走査型電子顕微鏡（SEM）で直接観察し、そのSEM像を画像解析し得られる平均粒径を言うものである。本件明細書ではこの時の粒径をD₁₀と表示している。なお、本件明細書における走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察される誘電体フィラーの粉体の画像解析は、旭エンジニアリング株式会社製のIP-1000PCを用いて、円度しきい値10、重なり度20として円形粒子解析を行い、平

均粒径 D_{1A} を求めたものである。

【0024】更に、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が $0.2 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたペロブスカイト構造を持つ誘電体粉末であることが求められる。

【0025】レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} とは、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積50%における粒径のことであり、この重量累積粒径 D_{50} の値が小さいほど、誘電体フィラー粉の粒径分布の中で微細な粉粒の占める割合が多いことになる。本件発明では、この値が $0.2 \mu\text{m} \sim 2.0 \mu\text{m}$ であることが求められる。即ち、重量累積粒径 D_{50} の値が $0.2 \mu\text{m}$ 未満の場合には、どのような製造方法を採用した誘電体フィラー粉であれ、凝集の進行が著しく以下に述べる凝集度を満足するものとはならないのである。一方、重量累積粒径 D_{50} の値が $2.0 \mu\text{m}$ を越える場合には、本件発明の目的とするところであるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラーとしての使用が不可能となるのである。即ち、内蔵キャパシタ層を形成するのに用いる両面銅張積層板の誘電体層は、通常 $10 \mu\text{m} \sim 25 \mu\text{m}$ の厚さのものであり、ここに誘電体フィラーを均一に分散させるためには $2.0 \mu\text{m}$ が上限となるのである。

【0026】本件発明における重量累積粒径 D_{50} の測定は、誘電体フィラー粉をメチルエチルケトンに混合分散させ、この溶液をレーザー回折散乱式粒度分布測定装置Micro Trac HRA 9320-X100型（白機装株式会社製）の循環器に投入して測定を行った。

【0027】ここで凝集度という概念を用いているが、以下のような理由から採用したものである。即ち、レーザー回折散乱式粒度分布測定法を用いて得られる重量累積粒径 D_{50} の値は、真に粉粒の一つ一つの径を直接観察したものではないと考えられる。殆どの誘電体粉を構成する粉粒は、個々の粒子が完全に分離した、いわゆる単分散粉ではなく、複数個の粉粒が凝集して集合した状態になっているからである。レーザー回折散乱式粒度分布測定法は、凝集した粉粒を一個の粒子（凝集粒子）として捉えて、重量累積粒径を算出していると言えるからである。

【0028】これに対して、走査型電子顕微鏡を用いて観察される誘電体粉の観察像を画像処理することにより得られる平均粒径 D_{1A} は、SEM観察像から直接得るものであるため、一次粒子が確実に捉えられることになり、反面には粉粒の凝集状態の存在を全く反映させていないことになる。

【0029】以上のように考えると、本件発明者等は、

レーザー回折散乱式粒度分布測定法の重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて、 D_{50}/D_{1A} で算出される値を凝集度として捉えることとしたのである。即ち、同一ロットの銅粉において D_{50} と D_{1A} との値が同一精度で測定できるものと仮定して、上述した理論で考えると、凝集状態のあることを測定値に反映させる D_{50} の値は、 D_{1A} の値よりも大きな値になると考えられる（現実の測定に置いて、同様の結果が得られる）。

【0030】このとき、 D_{50} の値は、誘電体フィラー粉の粉粒の凝集状態が全くなるとすれば、限りなく D_{1A} の値に近づいてゆき、凝集度である D_{50}/D_{1A} の値は、1に近づくことになる。凝集度が1となった段階で、粉粒の凝集状態が全く無くなった単分散粉と言えるのである。但し、現実には、凝集度が1未満の値を示す場合もある。理論的に考え真球の場合には、1未満の値にはならないのであるが、現実には、粉粒が真球ではないために1未満の凝集度の値が得られることになるようである。

【0031】本件発明では、この誘電体フィラー粉の凝集度が4.5以下であることが求められる。この凝集度が4.5を越えると、誘電体フィラーの粉粒同士の凝集レベルが高くなりすぎて、上述したバインダー樹脂との均一混合が困難となるのである。

【0032】誘電体フィラー粉の製造方法として、アルコキシド法、水熱合成法、オキサレート法等のいずれの製造方法を採用しても、一定の凝集状態が不可避免的に形成されるため、上述の凝集度を満足しない誘電体フィラー粉が発生し得るものである。特に、湿式法である水熱合成法の場合には、凝集状態の形成が起こりやすい傾向にある。そこで、この凝集した状態の粉体を、一粒一粒の粉粒に分離する解粒処理を行うことで、誘電体フィラー粉の凝集状態を、上述の凝集度の範囲とすることが可能なのである。

【0033】単に解粒作業を行うことを目的とするのであれば、解粒の行える手段として、高エネルギーボールミル、高速導体衝突式気流型粉碎機、衝撃式粉碎機、ゲージミル、媒体攪拌型ミル、高水圧式粉碎装置等種々の物を用いることが可能である。ところが、誘電体フィラー粉とバインダー樹脂との混合性及び分散性を確保するためには、以下に述べる誘電体フィラー含有樹脂溶液としての粘度低減を考えるべきである。誘電体フィラー含有樹脂溶液の粘度の低減を図る上では、誘電体フィラーの粉粒の比表面積が小さく、滑らかなものとすることが求められる。従って、解粒は可能であっても、解粒時に粉粒の表面に損傷を与え、その比表面積を増加させるような解粒手法であってはならないのである。

【0034】このような認識に基づいて、本件発明者等が鋭意研究した結果、二つの手法が有効であることが見いだされた。この二つの方法に共通することは、誘電体

10

20

30

40

50

フィラーの粉体の粉粒が装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することを最小限に抑制し、凝集した粉粒同士の相互衝突を行わせることで、解粒が十分可能な方法という点である。即ち、装置の内壁部、攪拌羽根、粉碎媒体等の部分と接触することは粉粒の表面を傷つけ、表面粗さを増大させ、真球度を劣化させることにつながり、これを防止するのである。そして、十分な粉粒同士の衝突を起こさせることで、凝集状態にある粉粒を解粒し、同時に、粉粒同士の衝突による粉粒表面の平滑化の可能な手法を採用できるのである。

【0035】その一つは、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、ジェットミルを利用して解粒処理するのである。ここで言う「ジェットミル」とは、エアの高速気流を用いて、この気流中に誘電体フィラー粉を入れ、この高速気流中で粉粒同士を相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。

【0036】また、凝集状態にある誘電体フィラー粉を、そのストイキメトリを崩すことのない溶媒中に分散させたスラリーを、遠心力を利用した流体ミルを用いて解粒処理するのである。ここで言う「遠心力を利用した流体ミル」を用いることで、当該スラリーを円周軌道を描くように高速でフローさせ、このときに発生する遠心力により凝集した粉粒同士を溶媒中で相互に衝突させ、解粒作業を行うのである。このようにすることで、解粒作業の終了したスラリーを洗浄、濾過、乾燥することで解粒作業の終了した誘電体フィラー粉が得られることになるのである。以上に述べた方法で、凝集度の調整及び誘電体フィラー粉の粉体表面の平滑化を図ることができるのである。

【0037】以上述べてきたバインダー樹脂と誘電体フィラーとを混合して、プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂とするのである。このときの、バインダー樹脂と誘電体フィラーとの配合割合は、請求項に記載したように、誘電体フィラーの含有率が75wt%～85wt%、残部バインダー樹脂とすることが望ましい。

【0038】誘電体フィラーの含有率が75wt%未満の場合には、市場で現在要求されている比誘電率20を満足できず、誘電体フィラーの含有率が85wt%を越え、バインダー樹脂の含有率が15wt%未満となり、誘電体フィラー含有樹脂とそこに張り合わせる銅箔との密着性が損なわれ、プリント配線板製造用としての要求特性を満足する銅張積層板の製造が困難となるのである。

【0039】そして、この誘電体フィラーとしては、現段階に置いて、粉体としての製造精度を考慮すると、ペブロスカイト構造を持つ複合酸化物の内、チタン酸バリウムを用いることが好ましい。このときの誘電体フィラーには、仮焼したチタン酸バリウム又は未仮焼のチタン酸バリウムのいずれをも用いることが出来る。高い誘電

率を得ようとする場合には仮焼したチタン酸バリウムを用いることが好ましいのであるが、プリント配線板製品の設計品質に応じて選択使用すればよいものである。

【0040】また更に、チタン酸バリウムの誘電体フィラーが、立方晶の結晶構造を持つものであることが最も好ましい。チタン酸バリウムのもつ結晶構造には、立方晶と正方晶とが存在するが、立方晶の構造を持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーの方が、正方晶の構造のみを持つチタン酸バリウムの誘電体フィラーを用いた場合に比べて、最終的に得られる誘電体層の誘電率の値が安定化するのである。従って、少なくとも、立方晶と正方晶との双方の結晶構造を併有したチタン酸バリウム粉を用いる必要があると言えるのである。

【0041】以上に説明してきた誘電体フィラー含有樹脂を用いて、プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の誘電体層を構成すると、非常に良好な製品となる。即ち、第1銅箔層と第2銅箔層との間に誘電体層を備えた両面銅張積層板であって、当該誘電体層は、本件発明の請求項に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂を用いて形成したことを特徴としたプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板である。この両面銅張積層板を用いて形成した内蔵キャパシタは、誘電体層の厚さも自在とすることができ、結果として優れた電気容量を持ち、高いキャパシタ品質を得ることが出来るのである。

【0042】以下、このキャパシタ層形成用の銅張積層板の製造方法に関して説明する。請求項に記載した第1の製造方法は、「プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂を用いてプリント配線板製造に用いる銅張積層板を製造する方法において、以下の①～③の手順で誘電体フィラー含有樹脂溶液として調整し、当該誘電体フィラー含有樹脂溶液を第1銅箔の粗化面に所定の厚さ塗布し、乾燥させることで半硬化状態の誘電体層を形成し、更に当該誘電体層に第2銅箔の粗化面側を張り合わせることで、第1銅箔と第2銅箔との間に誘電体層が挟持された両面銅張積層板の状態とすることを特徴とする請求項5に記載のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造方法。」としている。

【0043】誘電体フィラー含有樹脂溶液は、次のような手順で作成するのである。まず、手順①は、20～80重量部のエポキシ樹脂（硬化剤含む）、20～80重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、及び、必要に応じて適宜量添加する硬化促進剤とを混合してバインダー樹脂組成の樹脂混合物を製造するのである。ここに記載した各組成物及び配合割合に関してのそれぞれの説明は、既に上述しているので、ここでの説明は重複したものとなるため、記載を省略する。

【0044】そして、手順②は、前記樹脂混合物を、有

機溶剤、例えばメチルエチルケトンとシクロペンタノンのいずれか一種の溶剤又はこれらの混合溶剤を用いて溶解し、樹脂固形分25wt%～40wt%のバインダー樹脂溶液とするのである。メチルエチルケトンとシクロペンタノンを用いることとしたのは、銅張積層板の製造のプレス加工時の熱履歴により効率よく揮発除去することが容易であり、且つ、揮発ガスの浄化処理も容易であり、しかも、樹脂溶液の粘度を銅箔表面に塗布するのに最も適した粘度に調節することが容易だからである。但し、ここに具体的に挙げた溶剤以外でも、本件発明で用

いるすべての樹脂成分を溶解することの出来るものであれば、その使用が不可能というわけではない。
【0045】メチルエチルケトンとシクロペンタノンのいずれか一種の溶剤又はこれらの混合溶剤を用いて溶解することが、現段階では最も好ましいのである。混合溶剤とする場合、混合割合にも特に限定はないが、シクロペンタノンは芳香族ポリアミド樹脂ポリマーの調整ワニスに用いられる等して不可避免的に混入することと考えられ、シクロペンタノンが不可避免的に混入することを想定して、プリント配線板用途として考えたときの熱履歴における揮発除去の速度を考え、メチルエチルケトンをその共存溶媒とすることが好ましいのである。

【0046】ここに述べた溶媒を用いて、樹脂固形分が25wt%～40wt%のバインダー樹脂溶液とするのである。ここに示した樹脂固形分の範囲が、銅箔の表面に塗布したときに、最も膜厚を精度の良いものとできる範囲である。樹脂固形分が25wt%未満の場合には、粘度が低すぎて、後に添加する誘電体フィラー粉の粉粒の偏在が起りやすくなる。これに対して、樹脂固形分が40wt%を越えると、粘度が高くなり、ここに添加した誘電体フィラーの分散性が悪くなり、均一な混合が困難となるのである。

【0047】手順③は、前記バインダー樹脂溶液にベロブスカイト構造を持つ誘電体粉末を添加混合することで誘電体フィラー含有樹脂溶液とするのである。ここで添加する誘電体フィラーは、上述した平均粒径 D_{1A} が0.1～1.0 μm であって、レーザー回折散乱式粒度分布測定法による重量累積粒径 D_{50} が0.2～2.0 μm であり、且つ、重量累積粒径 D_{50} と画像解析により得られる平均粒径 D_{1A} とを用いて D_{50}/D_{1A} で表される凝集度の値が4.5以下である略球形の形状をしたベロブスカイト構造を持つ誘電体粉末である。従って、ここでの添加する誘電体フィラーの説明に関しては、重複した説明となるので省略する。

【0048】以下、図面を用いて製造方法について説明するが、図面は説明が分かりやすいように、極めて模式的に断面として示すものであり、特に厚さ、サイズ等は現実に実施する物の値を忠実に表示しているのではないことをここに明記しておく。上述した誘電体フィラー含有樹脂溶液を、図1(a)に示すように第1銅箔2の粗化

面3に所定の厚さとなるように塗布し、誘電体フィラー含有樹脂溶液膜4を形成するのである。ここで、銅箔の粗化面3とは、銅張積層板の誘電体層との接着に用いる面であり、通常は樹脂内に食い込みアンカー効果を発揮させるための凹凸を備えたものである。図面中では、微細な銅粒の付着したものとして記載している。キャパシタ層を構成する銅張積層板に用いる銅箔は、誘電体層の厚さを均一に維持するため、銅箔の粗化面は可能な限り平坦な製品を用いることが好ましい。従って、ベリーローブプロファイル(VLP)銅箔、圧延銅箔等を用いることが好ましい。なお、図面中に黒点として示しているのが誘電体フィラーFである。

【0049】そして、図1(b)に示す工程で、第1銅箔2の粗化面3に塗布した誘電体フィラー含有樹脂溶液膜4を乾燥させることで、半硬化状態の誘電体層5とするのである。このときの乾燥には、単なる風乾、加熱乾燥若しくはこれらを組みあわせて用いる等の手法を採用することが可能であり、乾燥雰囲気も大気乾燥、減圧乾燥等を工程に会わせて任意に採用することが可能である。

【0050】以上のようにして、第1銅箔2の粗化面3上に半硬化状態の誘電体層5の形成が終了すると、図2(c)に示すように誘電体層5の表面に第2銅箔6の粗化面3を当接させて、プレス加工することで、第1銅箔2と第2銅箔6との間に誘電体層5が挟持された(即ち、第1銅箔層/誘電体層/第2銅箔層の層構成)状態のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板1が製造されるのである。なお、第2銅箔6を張り合わせた段階で、誘電体層5は硬化が完了した状態となるのである。

【0051】第2の製造方法は、請求項にあるように、「誘電体層は、第1銅箔の粗化面に5 μm 以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を形成し、当該誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を乾燥させ一旦半硬化状態とし、その半硬化状態の樹脂膜上に再度5 μm 以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜を形成し、乾燥させる操作を繰り返すことで、目的の所定厚さの半硬化状態の誘電体層を形成するものであるプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造方法。」である。

【0052】この製造方法は、誘電体フィラー含有樹脂溶液の調整方法は第1の製造方法と同様であるが、その誘電体フィラー含有樹脂溶液を用いて誘電体層5を形成する方法が第1の製造方法と異なるのである。即ち、上述した第1の製造方法は、誘電体層を形成するための誘電体フィラー含有樹脂溶液の塗布方法では、銅箔の粗化面に対し誘電体フィラー含有樹脂溶液を一回の塗布操作に所定厚さにすることを主に意図していた。これに対し、第2の製造方法では、誘電体層5を形成するための誘電体フィラー含有樹脂溶液の塗布を複数回に分けて行う方法を採用しているのである。

【0053】このような方法を採用することで、銅箔の粗化面に塗布された誘電体フィラー含有樹脂溶液の樹脂膜を乾燥させた半硬化状態の誘電体層内の誘電体フィラーの分散精度を高めることができるのである。即ち、図3(a)に示したように第1銅箔2の粗化面3に5 μ m以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜4を形成し、図3(b)に示したように当該誘電体フィラー含有樹脂溶液膜4を乾燥させ一旦半硬化状態の薄い誘電体層5aとし、図4(c)に示す工程で、その半硬化状態の薄い誘電体層5a上に再度5 μ m以下の誘電体フィラー含有樹脂溶液膜4'を形成し、図4(d)に示すように乾燥させる操作を繰り返し行うことで、目的の所定厚さの半硬化状態の誘電体層5として形成するのである。

【0054】このようにして、所定厚さの半硬化状態の誘電体層5の形成が終了すると、図2に示したと同様の方法で、誘電体層5の表面に第2銅箔6の粗化面3を当接させて、プレス加工することで、第1銅箔2と第2銅箔6との間に誘電体層5が挟持された(即ち、第1銅箔層/誘電体層/第2銅箔層の層構成)状態のプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板が製造*20

バインダー樹脂組成

フェノールノボラック型エポキシ樹脂	39重量部
芳香族ポリアミド樹脂ポリマー	39重量部
ノボラック型フェノール樹脂	22重量部
硬化促進剤	0.1重量部

【0058】この樹脂混合物を、更にメチルエチルケトンを用いて樹脂固形分を30重量%に調整することで、バインダー樹脂溶液とした。そして、このバインダー樹脂に、以下に示す粉体特性を持つ誘電体フィラーであるチタン酸バリウム粉を混合分散させ、以下の組成の誘電体フィラー含有樹脂溶液とした。

【0059】誘電体フィラーの粉体特性

平均粒径(D _{1A})	0.25 μ m
重量累積粒径(D ₅₀)	0.5 μ m
凝集度(D ₅₀ /D _{1A})	2:0

【0060】誘電体フィラー含有樹脂溶液

バインダー樹脂溶液	83.3重量部
チタン酸バリウム粉	100重量部

【0061】以上のようにして製造した誘電体フィラー含有樹脂溶液を、エッジコーターを用いて、図1(a)に示す工程として第1銅箔2の粗化面に所定の厚さの誘電体フィラー含有樹脂膜4を形成するように塗布し、5分間の風乾を行い、その後140℃の加熱雰囲気中で3分間の乾燥処理を行い、図1(b)に示す状態の半硬化状態の20 μ m厚さの誘電体層5を形成した。なお、このときに用いた第1銅箔2は、粗化面3の平均粗さが2.1 μ mの35 μ m厚の電解銅箔である。

【0062】誘電体層5の形成が終了すると、図2に示すように、当該誘電体層5に第2銅箔6(第1銅箔と同様の電解銅箔)の粗化面3側を当接させ、積層して18

*されるのである。

【0055】

【発明の実施の形態】以下に、プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の誘電体フィラー含有樹脂を製造し、その誘電体フィラー含有樹脂を用いて誘電体層を形成した両面銅張積層板を製造した結果を示すこととする。

【0056】第1実施形態：本実施形態においては、図1及び図2を用いつつ説明する。最初にバインダー樹脂溶液を製造した。このバインダー樹脂溶液を製造するにあたり、25重量部のフェノールノボラック型エポキシ樹脂、25重量部の溶剤に可溶な芳香族ポリアミド樹脂ポリマー、と溶剤としてのシクロペンタノンとの混合ワニスとして市販されている日本化薬株式会社製のBP3225-50Pを原料として用いた。そして、この混合ワニスに、硬化剤としてのノボラック型フェノール樹脂に明和化成株式会社製のMEH-7500及び硬化促進剤として四国化成製の2E4MZを添加して以下に示す配合割合を持つ樹脂混合物とした。

【0057】

0℃×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板1の状態とした。

【0063】以上のようにして製造した銅張積層板1の両面の銅箔層2, 6を整面し、その両面にドライフィルムを張り合わせて、エッチングレジスト層を形成した。そして、その両面のエッチングレジスト層に、キャパシタ回路を露光現像し、エッチングパターンを形成した。その後、塩化銅エッチング液で回路エッチングを行い、エッチングレジスト剥離を行い、キャパシタ回路を製造した。このエッチング時にエッチング液シャワー圧による誘電体層の破壊は起きおらず、良好な状態のプリント配線板が得られた。

【0064】そして、そのキャパシタ回路を構成した誘電体層の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.0$ と非常に良好な値を示し、電気容量の高いキャパシタが得られたことになる。

【0065】第2実施形態：この実施形態では、図3及び図4を参照しつつ説明する。第1実施形態と同様の方法で誘電体フィラー含有樹脂溶液を製造した。従って、この誘電体フィラー含有樹脂溶液の調整方法に関しては、重複した記載となるため、ここでは省略する。

【0066】本実施形態では、当該誘電体フィラー含有樹脂溶液を、エッジコーターを用いて、図3(a)に示す工程として第1銅箔2の粗化面に5 μ m厚さの誘電体フィラー含有樹脂膜4を形成するように塗布し、5分間

の風乾を行い、その後150℃の加熱雰囲気中で5分間の乾燥処理を行い、一旦、図3(b)に示す状態の半硬化状態の約5 μ m厚さの第1誘電体層5aを形成した。そして、更に、図4(c)に示すように、第1誘電体層5aの上に、再度、5 μ m厚さの誘電体フィラー含有樹脂膜4を形成するように塗布し、5分間の風乾を行い、その後140℃の加熱雰囲気中で3分間の乾燥処理を行い第2誘電体層を形成し、この操作を更に2回繰り返すことで第3誘電体層及び第4誘電体層を形成し、最終的に図4(d)に示す状態の第1誘電体層～第4誘電体層が積層して一体となった約20 μ m厚の誘電体層5とした。このときに用いた第1銅箔2は、第1実施形態で用いたものと同様の電解銅箔である。

【0067】以上のようにして、誘電体層5の形成が終了すると、図2に示すと同様に、当該誘電体層5に第2銅箔6（第1銅箔と同様の電解銅箔）の粗化面3側を当接させ、積層して180℃×60分の加熱条件下で熱間プレス成形することで両面銅張積層板1の状態とした。その後、第1実施形態と同様にして、キャパシタ回路を製造した。このエッチング時にエッチング液シャワー圧による誘電体層の破壊は起きおらず、良好な状態のプリント配線板が得られた。

【0068】そして、そのキャパシタ回路を構成した誘電体層の比誘電率を測定した結果、 $\epsilon = 2.1$ と非常に良好な値を示し、電気容量の高いキャパシタが得られたことになる。

【0069】

*

＊【発明の効果】本件発明に係るバインダー樹脂と誘電体フィラーとを組みあわせて得られる誘電体フィラー含有樹脂を用いることにより、プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の内部に形成される誘電体層が回路エッチング時のエッチング液シャワー圧によって破壊されることもなく、しかも、キャパシタとしての高い誘電率の確保が可能となる。この二つの特性を両立できたトータルバランスに優れたプリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板は、従来に殆ど存在しないものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造フローを表す断面模式図。

【図2】プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造フローを表す断面模式図。

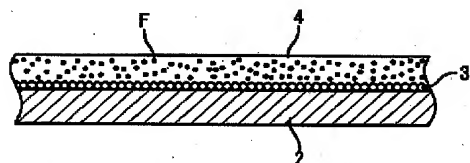
【図3】プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造フローを表す断面模式図。

【図4】プリント配線板の内蔵キャパシタ層形成用の両面銅張積層板の製造フローを表す断面模式図。

【符号の説明】

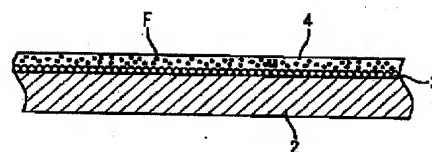
- 1 両面銅張積層板
- 2 第1銅箔
- 3 粗化面
- 4 誘電体フィラー含有樹脂膜
- 5 誘電体層
- 6 第2銅箔
- F 誘電体フィラー

【図1】

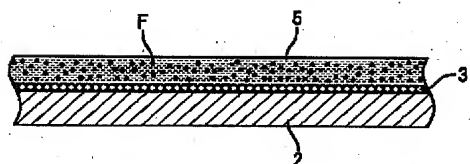


(a) 誘電体フィラー含有樹脂膜の形成

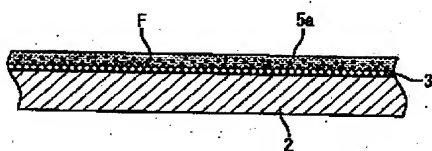
【図3】



(a) 誘電体フィラー含有樹脂膜(5 μ m以下)の形成

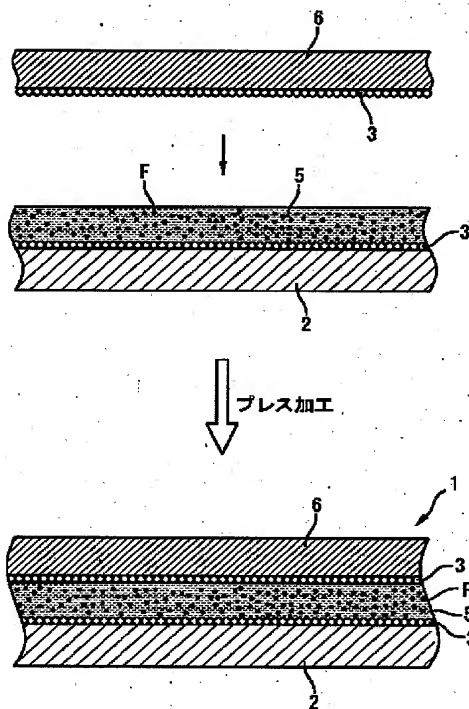


(b) 誘電体フィラー含有樹脂膜の乾燥



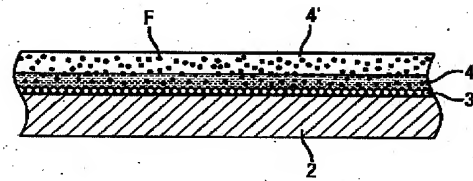
(b) 誘電体フィラー含有樹脂膜の乾燥

【図2】

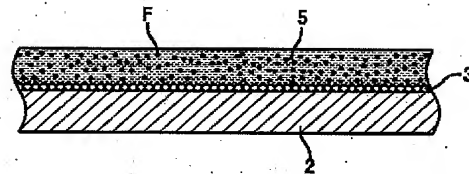


(c) プレス加工

【図4】



(c) 誘電体フィラー含有樹脂膜の再形成



(d) 再形成した誘電体フィラー含有樹脂膜の乾燥

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

C 0 8 K 7/16

C 0 8 L 77/10

H 0 1 L 23/12

H 0 5 K 1/16

F I

C 0 8 K 7/16

C 0 8 L 77/10

H 0 5 K 1/16

H 0 1 L 23/12

テーマコード (参考)

D

B

(72)発明者 一柳 彰

埼玉県上尾市原市1333-2 三井金属鉱業
株式会社総合研究所内

(72)発明者 山崎 一浩

埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱
業株式会社銅箔事業本部銅箔事業部内

(72)発明者 佐藤 哲朗

埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱
業株式会社銅箔事業本部銅箔事業部内

(72)発明者 桑子 富士夫

埼玉県上尾市鎌倉橋656-2 三井金属鉱
業株式会社銅箔事業本部銅箔事業部内

F ターム (参考) 4E351 AA01 BB03 CC11 CC19 DD04

DD42 DD48 DD52 DD58 EE02

EE03 EE11 EE16 EE18 GG06

GG11

4F100 AA21A AB17B AB17C AK47A

AK47J AK53A AL01A AL05A

AN00A AN00J AS00A BA03

BA06 BA10B BA10C CA02A

CA30A DE01A GB43 JG05

JG05A YY00A

4J002 CD00W CL06X FA086 FD116

GF00 GQ02